I.

Zur Kenntnis des Semicarbazones und Amidoguanidones des Benzophenons.

II.

Über die Einwirkung von Semicarbazid, Amidoguanidin und Bromphenylhydrazin auf γ Ketoncarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

Robert Clauser

Assistent an der technischen Hochschule zu Wien.

ACAD. LUDD. HAT. BIBL.

Wien 1898.

Druck von Carl Gerold's Sohn.

I.

Zur Kenntnis des Semicarbazones und Amidoguanidones des Benzophenons.

II.

Über die Einwirkung von Semicarbazid, Amidoguanidin und Bromphenylhydrazin auf γ Ketoncarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

Robert Clauser

Assistent an der technischen Hochschule zu Wien.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Wien 1898.

Druck von Carl Gerold's Sohn.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0057

Diese Arbeit wurde im Wintersemester des heurigen Studienjahres an der technischen Hochschule zu Wien, und zwar im Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe begonnen, am Technologischen Gewerbemuseum vom 1. Mai an fortgesetzt und mit Ende Juni beendigt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Laboratoriumschef, Herrn Regierungsrath Professor Dr. Hugo von Perger, sowie dem Vorstand des Technologischen Gewerbemuseums, Herrn Prof. Dr. Paul Friedländer, für ihre wertvollen Rathschläge, die sie mir zutheil werden ließen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

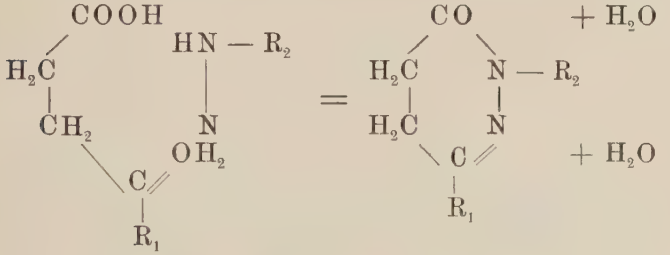
I.

Zur Kenntnis des Semicarbazones und Amidoguanidones des Benzophenons.

Zur Kenntnis des Semicarbazones und Amidoguanidones des Benzophenons.

Theoretischer Theil.

Entsprechend der Bildung der Pyrazolonderivate aus β Ketonsäureestern, entstehen aus γ Ketonsäuren und Hydrazonen die sogenannten Pyridazinone. Der hiebei stattfindende typische Vorgang heißt „Lactazamreaction".



Die Derivate, die diesen charakteristischen sechsgliedrigen Ring enthalten, werden häufig kurzweg Lactazame genannt.

Obzwar diese Lactazame bezw. Pyridazinone gegen chemische Reagentien nicht so beständig sind wie die Pyrazolone (Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 28 R 239), so sind doch diejenigen Verbindungen, die der Bildung dieser Pyridazinone unmittelbar vorangehen — also die einfachen Hydrazone von γ Ketoncarbonsäuren — zu Ringschlussbildung außerordentlich geneigt.

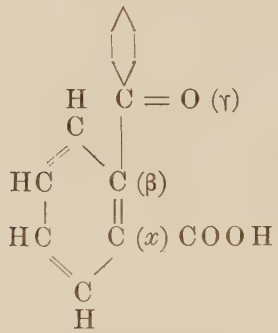
E. Fischer, Annalen 236, pag. 146.

Roser, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 18, pag. 805.

E. Fischer studierte die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lavulinsäure als γ Ketoncarbonsäure. Er konnte ein Hydrazon der Lävulinsäure, das noch kein Lactazam war, isolieren.

Roser konnte aus Benzoylbenzoësäure und Phenylhydrazin kein Hydrazon erhalten, sondern es entstand sofort ein Pyridazinon.

Da nun Benzoylbenzoësäure vollkommen zwanglos als γ Ketoncarbonsäure angesehen werden kann:



so ist die Bildung des Lactazames sehr erklärlich.

Dieses Roser'sche Lactazam ist sehr glatt und in guter Ausbeute nach der, in den früher erwähnten Heften der „Berichte der deutschen chem. Gesellschaft" publicierten Methode erhältlich. Als Kriterium für das Vorhandensein des Ringes nimmt Roser vollkommen mit Recht die Unlöslichkeit der Substanz in Alkalien an; denn sobald die Carboxylgruppe noch intact wäre, müsste sich der Körper in Alkalien lösen, und durch verdünnte Mineralsäuren wieder herausfällen lassen.

Es war mir daran gelegen, zu erfahren, ob nicht doch analog dem Lävulinsäurehydrazone ein ähnliches Benzoylbenzoësäurehydrazon darzustellen wäre. Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, führten zu keinem Resultat.

Es war daher naheliegend, anstatt des Phenylhydrazines andere auf Ketone wirkende Substanzen mit der Gruppe $NH_2 — NH — R$ zu verwenden.

Baeyer verwendete nun in mehreren seiner Arbeiten zur Isolierung von Ketonen das Semicarbazid (Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 27, 1918). Er fand, dass dieser von Thiele (Anm. 288, 312) genau untersuchte Körper ganz wie ein Hydrazin wirkt, was er ja schließlich auch ist; ferner ist aber von Thiele (Anm. 270, 23) das Amidoguanidin dargestellt und untersucht worden.

Baeyer verwendete dasselbe gleichfalls (Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 27, 1919) zur Isolierung von Ketonen. Außerdem wurden damit noch — namentlich in der Gruppe der Zuckerarten — eingehende Versuche gegemacht. (Wolff, Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 27, pag. 971; ebendas. 28, pag. 2613.)

Schließlich wurde von E. Fischer (Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 24, 4221, Anm.) das Parabromphenylhydrazin zur Charakterisierung einzelner Zuckerarten als außerordentlich geeignet bezeichnet. Tiemann und Krüger verwendeten es überdies zur Isolierung des Irons (Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 28, 1755); es wurde deshalb auch damit ein Versuch gemacht.

Es war mir von vorneherein klar, dass die Condensation dieser γ Ketonsäuren mit den oben angeführten Hydrazinen in der Kälte oder wenigstens durch keine länger währende Erhitzung zu erfolgen habe, sollte nicht eine gleichzeitige Lactazamisierung im Molecül vor sich gehen.

Es wurde deshalb bei Anwendung von Semicarbazid ausschließlich in der Kälte gearbeitet und die Condensation lediglich durch längeres Stehenlassen und durch sorgfältige Eliminierung aller jener Umstände, die eine Rückreaction zur Folge hätten, also namentlich Vermeidung der Anwesenheit freier Mineralsäuren, herbeigeführt. Das Amidoguanidin verlangt zur Beendigung der Reaction die Anwendung höherer Temperaturen. Es wurde diese Bedingung möglichst eingeschränkt und die Reaction durch Anwendung eines Amidoguanidin-Überschusses günstig beeinflusst.

In beiden Fällen, bei Anwendung von Benzoylbenzoësäure und Lävulinsäure, gelang es mir, die nicht lactazamisierten Ketonsäurehydrazone zu erhalten.

Auch das Parabromphenylhydrazin gab — es wurde bloß für Benzoylbenzoësäure verwendet — ein günstiges Resultat.

Hingegen wurde ein Versuch gemacht, die Ester und zwar Methyl und Äthylester der Benzoylbenzoësäure zu hydrazonieren.

Sowohl Semicarbazid als Amidoguanidin wirkten auf die Ester unter denselben Bedingungen, wie bei den Säuren, sowie auch bei wesentlicher Begünstigung der Hydrazonbildung nicht ein. Weitere Versuche in dieser Richtung unterblieben infolge dieses Umstandes.

Bei Sichtung der Literatur fand ich überdies, dass sowohl das Semicarbazon als das Amidoguanidon des Benzophenons nicht bekannt waren.

Ich stellte deshalb diese beiden Derivate dar und untersuchte ferner einige Doppelsalze des Benzophenonamidoguanidons.

Das Resultat der ganzen Arbeit lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es sind die nicht anhydresierten oder lactazamisierten Hydrazone von γ Ketonsäuren unschwer darstellbar;

2. Ester der betreffenden Säuren widerstehen der Einwirkung der Hydrazine unter den gebotenen Reactionsbedingungen;

3. die Carbazone und Amidoguanidone sind gegen Mineralsäuren unter fast vollständiger Rückbildung der Anfangscomponenten sehr empfindlich;

4. das Amidoguanidon des Benzophenons ist eine so schwache Base, dass sie zwar noch Doppelsalze, nicht aber freie einfache Salze liefert.

Zum Schlusse möchte ich nur erwähnen, dass die Amidoguanidone der Lävulinsäure und Benzoylbenzolsäure eigenthümliche Kupfersalze bilden.

Es scheint, dass sich ähnlich den Kupferverbindungen des Amidoguanidines die am Stickstoff hängenden Wasserstoffe bei der Salzbildung mit betheiligen.

Mit Sicherheit konnte keine Formel dafür aufgestellt werden.

Experimenteller Theil.

Semicarbazon des Benzophenons .

1·1 g salzsaures Semicarbazid wurde in möglichst wenig Wasser kalt gelöst und diese Lösung mit einer ebenso kalt gesättigten alkoholischen Lösung von 2 g essigsaurem Natron versetzt.

Es darf sich selbst bei längerem Stehen in der Kälte keine Krystallbildung bemerkbar machen.

Hiezu wird eine concentrierte alkoholische Benzophenonlösung zugesetzt und das so zusammengesetzte Reactionsgemisch in wohlverschlossenen Schüttelflaschen 4—5 Tage stehen gelassen.

Zweckmäßig wird ein circa 10%-Überschuss des Semicarbazides zugesetzt, da hiedurch die Condensation rascher vor sich geht.

Nach Ablauf von 5 Tagen wurde das Reactionsgemisch mit der 5—6fachen Menge Wasser versetzt; es fällt das Semicarbazon in Form kleiner gelblicher Öltröpfchen heraus, die jedoch beim Schütteln sehr bald zu einer zähen Masse erstarren.

Es wurde nun abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zunächst aus Alkohol umkrystallisiert; da aber die Krystalle nicht genügend rein waren, wurden sie in Chloroform gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und mit der vierfachen Menge Petroläther versetzt. Daraus scheiden sich bei langsamem Verdunsten glänzende, rein weiße, jedoch kleine Krystalle des Semicarbazones ab.

Der Schmelzpunkt lag bei 166° C. (uncorr.) und verblieb trotz nochmaligen Umkrystallisierens auf diesem Punkte.

Analysenresultate.

0·2115 g Substanz lieferten bei der Verbrennung
0·5422 g Kohlensäure
0·1035 g Wasser.

Daraus berechnet sich:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
berechnet	70·29%	5·44%
gefunden	69·92%	5·53%

Stickstoffbestimmung.

Substanz 0·2078 g lieferten bei 26° C. und 749·2 mm Barometerstand 34·6 cm^3 Stickstoff.

Tension der Kalilauge für 26° C. = 15·5 mm

%N gefunden	18·11%
berechnet	18·22%

Baeyer gibt in seinen Abhandlungen über die Semicarbazone der Terpenreihe an, dass es neutrale wasserunlösliche Verbindungen seien; thatsächlich gelang es nicht, ein Salz darzustellen.

Einwirkung von Mineralwässern auf das Benzophenonsemicarbazon.

Schwache Mineralsäuren, wie 10% Salzsäure oder Schwefelsäure, scheinen in der Kälte keinen wesentlichen Einfluss auf das Carbazon auszuüben. Erwärmt man jedoch mit mäßig concentrierter Salzsäure die Substanz einige Minuten am Wasserbad, so löst sich zunächst das Benzophenonsemicarbazon auf, um dann von der Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt zu werden. Es spaltet sich Benzophenon ab, das sich in kleinen weißen Tröpfchen abscheidet, während anderseits salzsaures Semicarbazid regeneriert wird.

Von dieser Umwandlung kann man sich leicht durch Isolieren des Ketones und Identificierung desselben einerseits, durch das Verhalten der Lösung, die das salzsaure

Semicarbazid enthalten soll, gegen alkalische Kupfersolutionen anderseits überzeugen.

Löst man eine Probe des Semicarbazones in aldehydfreiem Alkohol und kocht mit Fehling'scher Lösung, so scheidet sich selbst bei längerem Kochen kein Kupferoxydul aus. Die Ausscheidung desselben wird aber fast augenblicklich durch Versetzen der alkoholischen Carbazonlösung mit Mineralsäuren, kurzes Erwärmen und nachträgliches Behandeln mit alkalischen Kupfersolutionen, also Fehling'scher Lösung, bewirkt.

Aus diesem Grunde müssen Mineralsäuren bei der Darstellung von Semicarbazonen peinlich vermieden werden.

Concentrierte Essigsäure, wie Eisessig, löst das Carbazon beim Erwärmen leicht auf. Durch Wasser kann man es unverändert fällen.

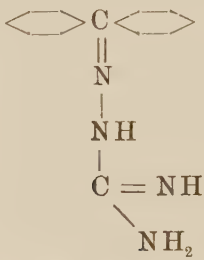
Salpetrigsaures Kali, in concentrierter Lösung der essigsauren Lösung hinzugefügt, bewirkt eine starke Stickstoffentwicklung. Es ließ sich jedoch kein Individuum aus der so behandelten Flüssigkeit isolieren.

Chromsäure, Salpetersäure (50%) und saures Wasserstoffoxyd scheinen kaum einzuwirken. Mit Pikrinsäure, Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung wurden keine Niederschläge erhalten.

Charakteristisch ist bloß die Farbenreaction, die es in essigsaurer Lösung mit rothem Quecksilberoxyd gibt: es entsteht eine carminrosa Färbung, die bald in schmutziges Gelbroth umschlägt.

Diese Färbung dürfte auf eine Oxydation, an welcher mehrere Molecüle des Semicarbazones theilnehmen, zurückzuführen sein, — eine der Bülow'schen Reaction ähnliche Farbenerscheinung.

Amidoguanidon des Benzophenons.



Zur Darstellung von Amidoguanidinderivaten verfahren Wolff und Herzfeld (Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 27, pag. 971, und ebenda 28, 2613) so, dass sie entweder die Ketone oder Aldehyde im gegebenen Falle der Zuckerarten direct mit Amidoguanidinsalzen im Ölbad verschmelzen.

Baeyer (a. a. O. 27, pag. 1919) lässt in alkoholischer Lösung condensieren.

Ich schlug den von Baeyer angegebenen Weg ein, nachdem mir das Verfahren von Herzfeld und Wolff infolge der Anwendung des Amidoguanidinnitrates in diesem Falle nicht rathsam erschien.

4·5 g Amidoguanidinnitrat werden zu einer kaltgesättigten wässerigen Lösung gelöst.

Anderseits wurden 6 g Benzophenon in ca. 50 cm^3 Alkohol gelöst und die Amidoguanidinlösung hinzugefügt.

Das Reactionsgemisch wurde während 4–5 Tagen stehen gelassen und hierauf am Rückflusskühler während einer Stunde gekocht.

Schon beim Stehen hatten sich an den Wandungen des Gefäßes zahlreiche sehr kleine Krystalle abgeschieden. Nach dem Erkalten war jedoch die Flüssigkeit von Krystallen ganz durchsetzt.

Es wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt lag scharf bei 205° und ändert sich durch nochmaliges Umkrystallisieren nicht.

Beim Schmelzen findet eine ungemein lebhafte Gasentwicklung statt.

Die wiederholt durchgeführten Analysen brachten eine unvermuthete Überraschung betreffs der Zusammensetzung dieser Substanz mit sich.

Es wurde zunächst eine

Stickstoffbestimmung

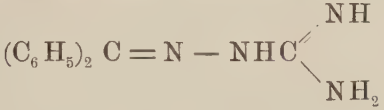
durchgeführt.

0·2602 g der Substanz gaben 54·8 cm^3 Stickstoff bei 23° C. und 743 mm Barometerstand.

Die Tension der Kalilauge war bei dieser Temperatur 17 mm.

Daraus berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 23·3%.

Nun zeigt das Benzophenonamidoguanidon



einen theoretischen Stickstoffgehalt von 23·5%.

Das Benzophenonamidoguanidinnitrat zeigt einen theoretischen Stickstoffgehalt von fast ebensoviel, 23·25%.

Den Aufschluss ergab außer einigen Reactionen die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0·1976 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten:

0·5137 g Kohlensäure,
0·1028 g Wasser.

Daraus berechnet sich für die Formel $C_{14}H_{14}N_4$:

	C	H
Theorie	70·58%	5·89%
gefunden	70·90%	5·78%

Für das Amidoguanidinnitrat würde sich
ein theoretischer Kohlenstoffgehalt von C = 55·8%,
„ „ Wasserstoffgehalt „ H = 4·98%
ergeben.

Daraus ist zu ersehen, dass nicht das Nitrat, sondern die Base selbst vorliegt.

Zur Sicherheit wurde eine Probe mit Kalilauge gekocht, erkalten gelassen, von dem extrahierten Körper abfiltriert und angesäuert. Es wurden einige genaue qualitative Salpetersäurereactionen, wie die Diphenylamin-, die

Brucin- und Eisenvitriolreaction, jedesmal ohne Erfolg, versucht. Bloß die Brucinreaction deutete auf Spuren von Salpetersäure.

Außerdem wurde infolge negativer Reactionen mit der unveränderten Substanz das Nichtvorhandensein eines Nitrates constatiert. Es muss also während der Reaction selbst eine Salpetersäureabspaltung vor sich gegangen sein. Thatsache ist, dass das Guanidon nur mehr sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, indem es mir nicht gelang, ein salzsaures Salz zu isolieren, da dasselbe mit Wasser dissociierte. Hingegen war es mir möglich, ein Pikrat, ein Chloroplatinat, sowie auch ein Gold- und Quecksilberchlorid-Doppelsalz darzustellen.

Das Guanidon des Benzophenons bildet einen weißen, in kleinen Krystallen krystallisierenden Körper, der in Wasser schwer, leicht in Methyl und Aethylalkohol, in Chloroform und Eisessig löslich ist; auch Petroläther löst ihn schwer auf und kann er mittelst desselben aus anderen Lösungen gefällt werden. Es spaltet viel leichter nach dem Kochen mit Säuren aus alkalischen Kupferlösungen Kupferoxydul ab, als das Semicarbazon.

In alkalischer Suspension mit Benzolchlorid geschüttelt entsteht ein citronengelber Körper, wahrscheinlich ein Benzoylderivat. Es wurde jedoch vorläufig nicht weiter untersucht.

Gegen salpetrige Säure verhält es sich so, wie das Semicarbazon: es zersetzt sich unter intensiver Stickstoffentwicklung.

Knapp oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt, zersetzt es sich unter lebhaftem Aufschäumen und schwacher Ammoniakentwicklung.

Die Doppelsalze des Benzophenonamidoguanidones.

Zum Unterschiede vom Semicarbazon des Benzophenons ist das Guanidon desselben infolge der höheren Basicität zur Bildung von Doppelsalzen sehr geeignet. Es ist bloß einige Vorsicht zu gebrauchen in Hinsicht auf die Empfindlichkeit des Guanidones gegen Oxydationsmittel und folglich

auch gegen Platin — Gold und auch Quecksilberchlorid als verhältnismäßig kräftig wirkend oxydierende Agentien. Es muss deshalb, will man keine Substanzverluste oder unreine Producte erhalten, unter gewissen Vorsichten gearbeitet werden.

a) Platinchlorid-Doppelsalz (Chloroplatinat).

1 g des Benzophenonamidoguanidones wird in verdünntem Alkohol heiß gelöst, abkühlen gelassen und mit einer stark salzsauren Lösung von Platinchlorid versetzt. Es fällt dadurch ein gelbbrauner, undeutlich krystallinischer Niederschlag heraus. Fällt man heiß mit Platinchlorid, so entsteht ein sehr unerfreulicher, amorpher, zäher Niederschlag. Namentlich prägt sich diese Erscheinung beim Goldchloriddoppelsalz aus; Gasentwicklung, von Stickstoff herrührend, konnte jedoch keine wahrgenommen werden. Das Chloroplatinat wird am zweckmäßigsten aus stark salzsaurem Methylalkohol im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure umkrystallisiert.

Es bildet mikroskopische verwachsene Krystalldrusen. Der Schmelzpunkt liegt bei 218° C.

Die bei 105—110° C. getrocknete Substanz wurde auf Platin quantitativ analysiert.

0·5274 g des Doppelsalzes liefert 0·1171 g Pt. Dies entspricht einem Percentgehalt von 22·2%.

Am nächsten steht diesem Resultate der Platingehalt, der sich aus der Formel

$$(C_{14}H_{14}N_4 \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4$$

mit 21·92% berechnet.

b) Goldchlorid-Doppelsalz des Benzophenonamidoguanidones.

Es wurde, wie früher beim Chloroplatinat angegeben, verfahren. Zur vollständig erkalteten Lösung des Guanidones in verdünntem Alkohol wurde eine stark salzsaure Lösung von Goldchlorid zugesetzt. Es fällt ein gelber, anfangs öliger Körper heraus, der in Kürze zu kleinen, feinen Nadeln erstarrt. Er wird abgesaugt, mit salzsäure-

haltigem Wasser gewaschen und aus salzsäurehaltigem Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk umkrystallisiert.

Das Chloroaurat bildet feine strohgelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 158° schmelzen. Sie lösen sich in heißem Wasser, Alkohol und Methylalkohol leicht auf.

Fällt man die heiße methylalkoholische Lösung des Amidoguanidones mit Goldchlorid, so verschmiert sich die Masse größtentheils zu einem braunen Harz, mit dem sich nichts mehr anfangen lässt. Die Hauptbedingung ist deshalb, kalt zu arbeiten.

1·213 g des Doppelsalzes gaben während 2 Stunden bei 100° über kalt getrocknet ab

0·0355 g Wasser.

Dies entspricht

2·92% Wasser.

Der Formel

$$C_{14}H_{14}N_4 \,.\, HCl \,.\, AuCl_3 + H_2O$$

entsprechen

3·02% Wasser.

Beim Veraschen hinterlässt die Substanz 0·4057 g Gold, was einem Percentgehalt von

33·45% Gold

entspricht. Theoretischer Gehalt

33·11% Gold.

Es kommt demnach dem Doppelsalz die obige Formel zu.

c) Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Amidoguanidones.

Zur kaltgesättigten Lösung von Sublimat in salzsäurehaltigem Alkohol wurde vorsichtig eine kalte alkoholische Lösung des Amidoguanidones zutropfen gelassen.

Es entsteht namentlich beim Schütteln ein weißer krystallinischer Niederschlag, der sich beim längeren Stehen vermehrt und nach einigen Stunden abgesaugt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

Es bildet prächtige Krystallblättchen mit charakteristischem Fettglanz.

Der Schmelzpunkt liegt bei 248° C.

Die bei 100—105° getrocknete Substanz wurde auf Quecksilber analysiert.

0·7320 g der Substanz gab

0·3128 g HgS.

Gefunden

Hg 30·75 36·66.

Berechnet aus der Form

$C_{14}H_{14}N_4 . HCl . HgCl_2$.

d) Das Pikrat des Benzophenonamidoguanidones.

Baeyer, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 27, pag. 1919.

Das Benzophenonamidoguanidon wurde in Alkohol gelöst und kalt mit einer nicht ganz zureichenden Menge einer verdünnt alkoholischen Pikrinsäurelösung gefällt.

Es entsteht dadurch ein amorpher, intensiv gelber Niederschlag. Derselbe ist unschwer in krystallinische Form durch Digerieren des Niederschlages in der Fällungsflüssigkeit selbst, unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und Ersatz des verdampfenden Alkohols, bei Wasserbadwärme und während 1—2 Stunden, überzuführen.

Das Pikrat wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol und schließlich aus Chloroform umkrystallisiert.

Es bildet keine prismatischen Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 241° C.

Für das Pikrat konnte mit Sicherheit keine Formel aufgestellt werden, da die Analysenresultate trotz wiederholter Durchführung keinen Aufschluss darüber zulassen.

Am besten stimmt noch jene Formel mit den Analysen überein, bei der auf 1 Mol. des Guanidones $1^1/_2$ Mol. Pikrinsäure kommen.

Ein Versuch, aus dem Pikrat die Base mittelst verdünnter Alkalien abzuscheiden, gelang nicht, da sich das

Reactionsproduct infolge der oxydierenden Eigenschaften der Pikrinsäure in alkalischer Lösung bräunte, um sich sehr bald zu verschmieren.

Aus den angeführten Daten ersieht man, dass sich das Benzophenon unschwer mit Semicarbazid oder Amidoguanidin condensiert.

Beide dieser hydrazonartig zusammengesetzten Körper unterscheiden sich durch ihre geringere Beständigkeit Mineralsäuren oder alkalischen Kupferlösungen gegenüber von dem Phenylhydrazon des Benzophenons.

II.

Über die Einwirkung von Semicarbazid, Amidoguanidin und Bromphenylhydrazin auf γ Ketoncarbonsäuren.

Über die Einwirkung von Semicarbazid, Amidoguanidin und Bromphenylhydrazin auf γ Ketoncarbonsäuren.

I. Semicarbazon der Lävulinsäuren.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C - CH_2 - COOH \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; n - n - COnH_2 \\ \qquad\;\; H \end{array}$$

Gleiche Gewichtstheile salzsaures Semicarbazid und essigsaures Natron wurden in möglichst wenig kaltem Wasser vollkommen gelöst.

Hiezu kam eine absolut alkoholische Lösung von Lävulinsäure. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte scheiden sich an den Wandungen des Gefäßes gelbliche Krystalle ab; nachdem keine Zunahme derselben mehr constatiert werden konnte, wurden dieselben von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die ursprünglich vorhanden gewesene gelbliche Farbe war zwar nicht mehr zu bemerken, sie trat jedoch sofort beim Liegen an der Luft namentlich im feuchten Zustande auf. Es wurde nochmals aus möglichst entwässertem Essigäther umkrystallisiert und im Vacuum getrocknet. Die Krystalle scheiden sich aus Essigäther mit reinweißer Farbe aus, werden auch beim Trocknen im Vacuum nicht gefärbt, jedoch beim Aufbewahren in den Gefäßen tritt auch wieder eine leichte Bräunung ein.

Der Schmelzpunkt lag bei 109—110°.

Es erübrigt nur noch den Beweis zu erbringen, dass kein inneres Anhydrid — ein sogenanntes Lactazam — vorliegt.

Dieser Beweis wird am besten durch Titration der Lävulinsäuresemicarbazones mit verdünntem Alkali in der Kälte erbracht, indem angenommen wurde, dass dieses verdünnte Alkali keine wesentlich aufspaltende Wirkung auf das eventuell vorhandene Anhydrid ausüben kann.

Titer der Kalilauge = 1 cm^3 = 0·005732 g KOH.

0·1035 g	Subst.	verbr.	5·6 cm^3	entspr.	31·01% von der Subst.
0·3765 g	„	„	21·2 „	„	31·97% von der Subst.
0·2100 g	„	„	11·8 „	„	31·38% von der Subst.

Die Theorie erfordert, dass das Lävulinsäuresemicarbazon 32·42% KOH zur vollständigen Absättigung verbraucht. Es liegt demnach thatsächlich das Lävulinsäuresemicarbazon vor, was auch aus den im folgenden angeführten Analysenresultaten vollkommen stimmend hervorgeht.

Die Titration wurde unter Anwendung von Phenolphtaleïn durch Lösung der Substanz in säurefreiem Äthylalkohol ausgeführt. Die Amidogruppe hat keinen Einfluss auf den Charakter des Carbazones. (Baeyer, Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 27, pag. 1918.)

Elementar-Analyse.

Formel: $C_6 H_{11} N_3 O_3$.

0·2253 g der Substanz lieferten bei 26° C. und einem Barometerstand von 747 mm über Kalilauge aufgefangen 50·6 cm^3 Stickstoff.

Dies entspricht einem Gehalt an Stickstoff von

24·75%,

Theoretischer Stickstoffgehalt:

24·27%.

0·1920 g Substanz gaben verbrannt:

0·2903 g CO_2

0·1125 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	41·60%	41·22%
Wasserstoff	6·35%	6·51%.

Das Verhalten des Lävulinsäuresemicarbazones gegen Oxydationsmittel alkalischen Charakters ist im wesentlichen gleich dem des Benzophenonsemicarbazones. Durch Kochen mit Fehling'scher Lösung tritt eine unbedeutende Abscheidung von Kupferoxydul ein; erhitzt man jedoch vorher einige Minuten mit rauchender Salzsäure, so werden Kupferoxydsalze schon in der Kälte reduciert.

In neutraler Lösung entstehen mit den Salzen der Schwermetalle, sowie mit Kalk und Barytsalzen schwer lösliche mikrokrystallinische Niederschläge. Das Silbersalz schwärzt sich bei längerem Stehen im feuchten Zustande, wahrscheinlich durch vor sich gehende Reductionserscheinungen. Das Semicarbazon selbst ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Äther. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt schäumt es stark und bräunt sich infolge tiefgehender Zersetzungserscheinungen.

II. Semicarbazon der Benzoylbenzoësäure.

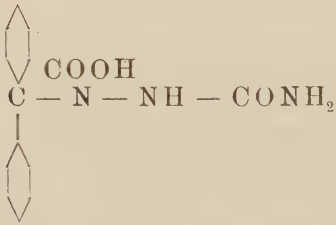
a) Darstellung der Benzoylbenzoësäure und ihrer Ester.

Da Benzoylbenzoësäure im Handel nur schwer zu erhalten ist, zog ich es vor, sie mir selbst darzustellen. Ich befolgte genau die von Graebe und Ullmann (Anm. 291, pag. 8) ausgearbeitete Vorschrift und erzielte sehr günstige Ausbeuten.

Der Methylester und der Athylester der Benzoylbenzoësäure sind von Plaskuda (Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 7, 986) erwähnt, ohne dass jedoch eine Darstellungsart dabei angegeben war.

Ich stellte die beiden Ester deshalb in der Weise her, dass ich die methyl- und äthylalkoholischen Lösungen mit gasförmiger Salzsäure sättigte und die Ester auf gewöhnliche Weise aus der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung mit Äther ausschüttelte, mit Bicarbonatlösung den Äther wusch, ihn mit Chlorcalcium trocknete und abdestillierte. Es hinterblieben die beziehungsweisen Ester als weiße Krystallmassen, die aus Methyl-, resp. Äthylalkohol umkrystallisiert wurden und in prächtigen, messbaren Krystallen aus den Lösungen hervorschossen.

b) Darstellung des Semicarbazones der Benzoylbenzoësäure.



2·4 g salzsaures Semicarbazid wurde mit 1·5 g essigsaurem Natron in wässeriger Lösung umgesetzt und hiezu eine alkoholische Lösung von Benzoylbenzoësäure hinzugefügt. Durch wiederholte Versuche wurde ermittelt, dass die Reaction erst nach achttägigem Stehen vollkommen beendigt ist; allerdings muss man einen kleinen Überschuss vom Semicarbazid nehmen, will man alle Benzoylbenzoësäure verbrauchen. Dies empfiehlt sich außerordentlich, indem man die Benzoylbenzoësäure als eine im Wasser unlösliche Verbindung sehr schwer von deren Semicarbazon entfernen kann, während ein Semicarbazidüberschuss in wässeriger Lösung weiter nicht störend wirkt. Erst nach fünf Tagen scheiden sich vereinzelte Krystalle aus. Unbekümmert um die Krystallabscheidung wurde die alkoholische Lösung in viel Eiswasser gegossen und gut und anhaltend umgerührt, wodurch sich der in Öltröpfchen abscheidende Körper bald zusammenballt und leicht abgesaugt werden kann.

Das Benzoylbenzoësäuresemicarbazon wurde aus Alkohol und Äther umkrystallisiert. Es schmilzt bei 174° unter Zersetzung und Gasentwicklung; es löst sich in Alkalien beim gelinden Erwärmen auf und kann durch vorsichtiges Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure daraus unverändert herausgefällt werden.

Bei diesem Semicarbazon wurden auch einige Titrationen durchgeführt, die aber etwas ungenauer ausfielen, als die bei dem Lävulinsäuresemicarbazon ausgeführten. Der Grund liegt darin, dass der Endpunkt der Titration nicht scharf zu erkennen ist und eine scheinbar übertitrierte Probe nach einiger Zeit abermals die rothe Phenolphtaleïnreaction zum Verschwinden bringt.

Titer der Kalilauge 1 $cm^3 = 0{\cdot}005732$ g KOH.

0·5630 g Subst. verbrauchten zur Neutr. 18·5 cm^3 KOH entspr. 18·48%

0·3700 g „ „ „ „ 11·3 cm^3 KOH entspr. 17·4 %

0·7770 g „ „ „ „ 25·3 cm^3 KOH entspr. 18·6 %

Der Theorie nach würde ein Percentgehalt von

19·82% KOH

zur vollständigen Absättigung nothwendig sein.

Es unterliegt jedoch gar keinem Zweifel, dass die Hauptmenge des Semicarbazones analog dem der Lävulinsäure im nicht anhydrisierten Zustande vorhanden ist. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass durch das Lösen des Carbazones in Alkohol sich ein kleiner Theil anhydrisiert hat und so Ursache der Analysendifferenzen ist.

Auch das Benzoylbenzoësäuresemicarbazon spaltet leicht beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure Semicarbazid ab; dadurch trübt sich die ursprünglich klare Salzsäurelösung unter Abscheidung von Benzoylbenzoësäure.

Fehling'sche Lösung wirkt ganz analog wie bei den früher erwähnten Carbazonen ein.

Analyse des Benzoylbenzoësäuresemicarbazones.

$C_{15}H_{13}N_3O_3$.

0·0706 g Substanz lieferten bei 23° C. und 751 mm Barometerstand 9·4 cm³ Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
Stickstoff	14·88%	14·84%

0·2485 g Substanz gaben bei der Verbrennung

0·5756 g CO_2

0·1091 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	63·14%	63·60%
Wasserstoff	4·86%	4·94%

Die angegebenen Daten bestätigen zur Genüge, dass thatsächlich das Benzoylbenzoësäuresemicarbazon vorliegt. Auch dieses Semicarbazon ist gegen die Oxydation durch Luft empfindlich, jedoch nicht in dem Maße, als das der Lävulinsäure, — es erhält bei längerem Liegen, obwohl es ursprünglich rein weiß war, einen graubraunen Stich.

Einwirkung von Semicarbazid auf die Ester der Benzoylbenzoësäure.

Bei dem Versuche, die Semicarbazone der Ester darzustellen, wurde analog der Darstellung des Benzoylbenzoësäuresemicarbazones vorgegangen. Selbst bei mehrtägigem Stehen zeigte sich keine Krystallabscheidung; die Reactionsmasse zeigte außerdem unvermindertes Reactionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung. Durch Verdünnen der alkoholischen Lösungen mit Wasser konnten ohne Schwierigkeiten die resp. Ester isoliert und identificiert werden. (Methoxyl, Schmelzpunkt.)

Das Nichtgelingen einer an sich so klaren Reaction gibt zu Reflexionen Anlass, die nur auf Grund genügenden experimentellen Materiales ihre Lösung finden können. Es ist möglich, dass die Bedingungen der Bildung der Ketonsäureesterhydrazone gänzlich verschieden ist von jenen der

Ketonsäurehydrazone, und dass infolge dessen die geeigneten Reactionsbedingungen nicht geboten werden.

Unmöglich wäre es allerdings auch nicht, dass eine sterische Hinderung den Eintritt des Hydrazinrestes vereitelt.

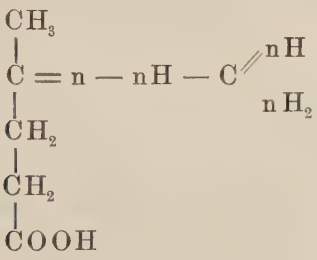
Dieselbe Reactionsunfähigkeit wurde auch bei Anwendung anderer Hydrazone, wie Amidoguanidin und Parabromphenilhydrazin, beobachtet.

Die umgekehrte Reaction, aus dem Semicarbazon der Säure den Ester darzustellen, misslang.

Man muss nämlich sorgfältig jede längere Einwirkung von Mineralsäuren auf das Semicarbazon vermeiden. Deshalb kann man die Condensationen unter Vermittlung mit Salzsäure nicht anwenden. Anderseits ist das Silbersalz der Säure namentlich in der Hitze ziemlich zersetzlich, indem sich unter Oxydation des Carbazones Silber abscheidet.

Es wurde deshalb von der Darstellung von Estern Abstand genommen.

Amidguanidon der Lävulinsäure.



In Anbetracht der Löslichkeit sowohl der Amidoguanidinsalze als auch der Lävulinsäure wurde abweichend von den früheren Darstellungsmethoden ein etwas divergierendes Verfahren in Anwendung gebracht.

Gleiche Molecüle Amidoguanidinnitrat und essigsaures Natron wurden in wenig Wasser gelöst und 1 Molecül Lävulinsäure zugesetzt.

Man kocht nun so lange am Rückflusskühler, bis der Kolbeninhalt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrt.

Diese Operation nimmt ungefähr eine Stunde in Anspruch.

Über diesen Punkt hinaus ist es nicht rathsam, weiter zu erhitzen, da sonst langsam die Anhydrisierung eintritt.

Man nimmt den Krystallbrei mit verdünntem Ammoniak auf, wodurch sich alles bis auf einen geringen Rest — der wahrscheinlich schon das Lactazam vorstellt — löst, filtriert, säuert mit kalter verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction an und saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um.

Das Amidoguanidon der Lävulinsäure stellt ein rein weißes, klein krystallisiertes Pulver dar, das bei 158° schmilzt.

Es bildet kein Pikrat, Chloroplatinat, Chloroaurat und Quecksilberchloridsalz. Wohl löst es sich in starken kalten Säuren auf, wird aber durch Wasser zum Theil gefällt. Ein anderer Theil geht infolge der Ketonspaltung in Lävulinsäure und Amidoguanidin über.

Letzteres kann man leicht mit Fehling'scher Lösung nachweisen.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Kupfersalze.

Amidoguanidin enthält ein Wasserstoffatom, das durch Kupfer, welches man in essigsaurer Lösung darauf einwirken lässt, vertretbar ist. Dieses Amidoguanidinkupfer bildet violette Krystalle der Zusammensetzung

$$(CH_5N_4)_2\ Cu\ 2HNO_3.$$

Löst man das Lävulinsäureamidoguanidon in wenig Eisessig auf und versetzt vorsichtig tropfenweise mit einer alkalischen Kupferlösung, so erkennt man den Punkt der Neutralität leicht an dem Beginn der anhaltenden tiefblauen Färbung.

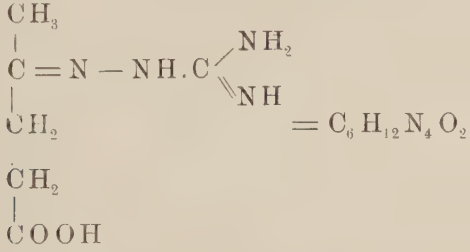
Lässt man diese vollkommen neutrale Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheiden sich in kurzer Zeit violette Krystalle aus, die denjenigen des Amidoguanidinkupfernitrates außerordentlich ähnlich sehen.

Die Analyse gibt aber, wie sich zeigte, Werte für Kupfer, die keinen wie immer gearteten Schluss auf die Constitution gestatten.

Die anderen Salze sind wenig charakteristisch. Das Silbersalz schwärzt sich bald in Lösung; es bildet einen weißen krystallinischen Niederschlag, der im heißen Wasser ziemlich löslich ist, sich aber, wie erwähnt, bald zersetzt.

Schon die Darstellungsweise zeigte, dass das Amidoguanidon der Lävulinsäure in Ammoniak löslich ist; desgleichen löst es sich in verdünnten Alkalien leicht und vollständig auf. Bei den Titrationen ließen sich keine scharfen Übergänge nachweisen, weshalb auf dieselben in Anbetracht der leichten Löslichkeit in Alkalien verzichtet wurde. Es geht aus dieser Löslichkeit zur Genüge hervor, dass kein Lactazam vorliegen kann.

Analyse des Amidoguanidones der Lävulinsäure.

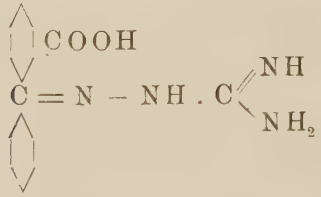


$= C_6H_{12}N_4O_2$

0·2034 g Substanz gaben bei der Verbrennung:
0·3111 g Kohlensäure
0·1243 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	41.71%	41·86%
Wasserstoff	6·79%	6·97%

Amidoguanidon der Benzoylbenzoësäure.



Dieses Amidoguanidinderivat ist ziemlich schwer zu erhalten, indem die Hydrazoncondensation bei einfachem Stehenlassen in der Kälte gar nicht eintritt, oder beim anhaltenden Erwärmen sofort eine Anhydrisierung vor sich geht.

Nach vielfachen Versuchen gelang es mir, eine Methode zu finden, um zu diesem Körper zu gelangen.

Die Ausbeuten sind jedoch zum Unterschiede von denen, die bei den bisher beschriebenen Reactionen erzielt wurden, so mittelmäßige, dass infolge Substanzmangels nur die primitivsten Reactionen sowie die Analysen mit der erhaltenen Substanz ausgeführt werden konnten.

5 g Amidoguanidinnitrat und 3 g Benzoylbenzoësäure werden in wässerigem Äthylalkohol gelöst und unter successivem Zusatz von 3 g essigsaurem Natron 10 Stunden einer Temperatur von 30—35° ausgesetzt. Es verdunstet ein Theil des Alkohols, der jedoch nicht ersetzt wird.

Hierauf wird in einer flachen Schale im Vacuum über Schwefelsäure bis fast zur Trockene gebracht. Es wird nun von Neuem mit Alkohol verrieben und derselbe Vorgang in ganz derselben Weise wiederholt.

Nun nimmt man das essigsaure und von der doppelten Umsetzung stammende salpetersaure Natron, sowie das nicht condensierte Amidoguanidinsalz mit Wasser auf und saugt vom Rückstand, der aus unverbrauchter Benzoylbenzoësäure und deren Guanidon besteht, ab.

Es wurde nun in kleinen Partien mit Wasser ausgekocht, worin die Benzoylbenzolsäure ziemlich löslich ist, während das Amidoguanidon im heißen Wasser fast unlöslich ist.

Zweckmäßig setzt man dem Wasser Kreide zu; es entsteht das Kalksalz der Benzoylbenzolsäure, neben geringen Mengen des Kalksalzes das Benzoylbenzolsäureamidoguanidon.

Die Hauptmenge desselben bleibt jedoch unverändert zurück. Nach dem Erkalten wird der gesammte Rückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (im Vacuum) und mit Äther extrahiert. War alle Benzoylbenzoësäure gebunden, so befindet sich im ätherischen Extract bloß das reine Amidoguanidinderivat. Dasselbe wird mehrmals aus Alkohol und Essigäther umkrystallisiert. Ausbeute 1·3 g.

Der Schmelzpunkt lag scharf bei 232°.

Beim Schmelzen ist Gasentwicklung zu bemerken.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0·1179 g Substanz lieferten bei 24° C. und 746 mm Barometerstand 21·3 cm^3 Stickstoff.

Dies entspricht 20·06% N.

Gefunden 20·06% N.
Berechnet 19·85%

für die Formel $C_{15}H_{14}N_4O_2$.

0·2132 g Substanz gaben bei der Verbrennung:

0·4964 g CO_2
0·0984 g H_2O;

aus der Formel $C_{15}H_{14}N_4C_2$

	C	H
berechnet	63·83%	4·96%
gefunden	63·51%	5·12%.

Das Amidoguanidon bildet rein weiße Krystallblättchen, die sich in Wasser, Benzol- und Petroläther nicht, wohl aber in Äther, Chloroform und Alkohol lösen. Leicht und vollständig löst es sich in Alkalien auf und kann daraus unverändert durch Säuren gefällt werden. Kupferacetat oder Kupfersalze in neutraler Lösung erzeugen analog dem Amidoguanidon der Lävulinsäure einen krystallinischen rothvioletten Niederschlag. Infolge der geringen Menge desselben konnte ich keine Analyse machen.

Beim Behandeln mit concentrierten Säuren tritt eine vorübergehende Lösung ein. Es scheidet sich, namentlich beim Erwärmen, plötzlich Benzoylbenzoësäure in Form kleiner Öltröpfchen ab, die in der Kälte erstarren. Es zeigt sich also auch darin die Analogie mit den früher beschriebenen Hydrazonen (Semicarbazone, Amidoguanidone).

Beim Erhitzen in amylalkoholischer Lösung bildet sich leicht das Cinanhydrid, das an der Schwerlöslichkeit desselben in Alkalien, sowie an dessen gelber Farbe beim Herauskrystallisieren aus Amylalkohol leicht erkannt wird.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 243°.

Parabromphenylhydrazon der Benzoylbenzoësäure.

$$C = N - NHC_6H_4Br$$

I. Darstellung von Parabromphenylhydrazin.

(Michaelis, Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 26, pag. 2190.)

II. Darstellung des Bromphenylhydrazones.

5·6 g Parabromphenylhydrazin wurden in Eisessig gelöst und anderseits eine eisessigsaure Lösung von 6·7 g Benzoylbenzoësäure hinzugefügt.

Nach mehrstündigem Stehen — in der Kälte! — scheiden sich Krystalle von brauner Farbe aus. Durch Schütteln oder Reiben an den Glaswänden vermehren sie sich sehr rasch.

Das Hydrazon bildet braune, ganz kurze Nadeln von constantem Schmelzpunkt 173°.

Die Analyse bestätigte die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4COOH \\ C = N - NH.C_6H_4Br \\ C_6H_5 \end{array}$$

Die Säure löst sich leicht in Alkalien auf und wird in Form weißer Krystallflocken, die sich jedoch sehr bald bräunen, durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt.

Gegen concentrierte Säuren ist dieses Hydrazon ziemlich beständig. Es spaltet nur schwer Bromphenylhydrazin ab.

Analysenresultate.

0·2734 g Substanz lieferten 15·4 cm^3 Stickstoff bei 22° C. und 749 mm Druck.

Gefunden 6·33% N.

Berechnet aus $C_{20}H_{15}N_2O_2Br_2$ 7·09% N.

0·188 g Substanz lieferten (nach Carius) 0·088 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Brom	19·89%	20·25%.

Übersicht.

1.	Semicarbazon des Benzophenons	Schmelzpunkt	166°
2.	Amidoguanidon des Benzophenons	„	205°
	a) Platinchlorid-Doppelsalz	„	218°
	b) Goldchlorid-Doppelsalz	„	158°
	c) Quecksilberchlorid-Doppelsalz	„	248°
	d) Pikrat des Benzophenonamido-guanidones	„	241°
3.	Semicarbazon der Lävulinsäure	„	109—110°
4.	Semicarbazon der Benzoylbenzoësäure	„	174°
5.	Amidoguanidon der Lävulinsäure	„	158°
6.	Amidoguanidon der Benzoylbenzoësäure	„	243°
7.	Bromphenylhydrazon der „	„	173°

Lebenslauf.

Robert Clauser wurde am 15. März 1874 als Sohn des Färbereibesitzers Lorenz Jacob Clauser und dessen Gattin Mathilde, geborene Jankowsky, zu Wien geboren. Er besuchte vom Herbste 1884 bis zum Sommer 1891 die Communal-Oberrealschule im VI. Wiener Gemeindebezirk (Mariahilf), und bezog nach Ablegung der Maturitätsprüfung die technische Hochschule in Wien.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen der Herren: Hofräthe Bauer, Toula und von Radinger; Regierungsräthe Ditscheiner und von Perger und der Herren Professoren Kolbe, Czuber, Benedikt, Finger, von Höhnel, Kornhuber, von Doderer und Bamberger.

Nach Absolvierung der zweiten Staatsprüfung wurde er zum Assistenten an der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe ernannt; als solcher obliegt ihm insbesondere die Leitung des Laboratoriumsunterrichtes aus Technologie künstlicher Farbstoffe sowie aus Färberei.

Berichtigung.

S. 14, Zeile 15 von unten ist statt des Wortes „Mineralwässer“ richtig „Mineralsäuren“ zu lesen.